

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 837 079 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
14.08.2002 Patentblatt 2002/33

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08F 32/00, C08F 4/60,  
C08F 4/80, C08G 61/08,  
C07F 17/02**

(21) Anmeldenummer: 97117244.0

(22) Anmeldetag: 06.10.1997

(54) **Palladium-Katalysatoren für die Polymerisation**  
Palladium-catalyst for polymerisation  
Catalyseur de polymérisation à base de palladium

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 17.10.1996 DE 19642866

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Osteja Starzewski, Karl-Heinz Aleksander, Dr.  
61118 Bad Vilbel (DE)
- Denninger, Uwe, Dr.  
51469 Bergisch Gladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 445 755

**EP 0 837 079 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Palladium-Katalysatoren und die Verwendung von Palladium-Katalysatoren zur Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

[0002] Durch Polymerisation von Cycloolefinen, gegebenenfalls in Gegenwart von acyclischen Olefinen, zugängliche Polymerisate sind in jüngerer Zeit interessant geworden, weil neue optische Anwendungen immer höhere Anforderungen an das Eigenschaftsprofil der zu verwendenden Thermoplasten stellen. Polycycloolefine sind thermisch außerordentlich stabil und optisch isotrop sowie hochbeständig gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln.

[0003] Aufgrund ihrer hohen optischen Transparenz, niedriger Doppelbrechung und hoher Erweichungstemperaturen eignen sich Cycloolefin-Homo- und -Co-Polymerisate besonders als Rohstoffe für die Herstellung von optischen Linsen und Lichtwellenleitern sowie als Informationsspeichermitteln, z.B. für Compact Disks.

[0004] In der Vergangenheit hat man z.B. versucht, Cycloolefine mit Hilfe von Ziegler-Systemen auf Basis von Titanverbindungen, Vanadiumverbindungen und Metallocenen zu polymerisieren, vgl. H. Cherdrón et al., Angew. Makromol. Chem. 223 (1994), 121-133 und die dort zitierte Literatur. Da die Struktur- und Eigenschaftsvielfalt der erhaltenen Polycycloolefine mit der Zahl der für die Cycloolefinpolymerisation geeigneten Katalysatoren wächst und die bislang bekannten Polycycloolefine noch nicht alle Erwartungen erfüllen, bestand ein Bedarf an Cycloolefin-Katalysatoren, die sich von den bekannten Cycloolefin-Katalysatoren strukturell unterscheiden.

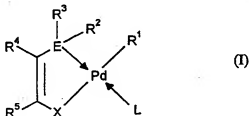
[0005] Die EP-A-445 755 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von Cycloolefinen vom Norbornentyp in Gegenwart eines Katalysators auf Basis eines Übergangsmetalls der Gruppen Vb, Vlb, Vllb oder VIII und eines Aluminioxans als Kokatalysator. Die bevorzugten Übergangsmetalle sind Nickel und Palladium. Die höchste Aktivität zeigt das Katalysatorsystem des Beispiels 1 (23,6 kg Polymer/g Nickel, bezogen auf 4 Stunden Polymerisationszeit). Für eine Polymerisation in technischem Maßstab wäre eine verbesserte Aktivität - insbesondere auch im Hinblick auf die teuren Palladiumkatalysatoren - wünschenswert.

[0006] Aus der WO95/14048 ist ein Verfahren zur Polymerisation von Cycloolefinen bekannt, wonach als Katalysator ein Ein- oder Mehrkomponenten-Katalysatorsystem auf Basis einer ionischen Übergangsmetall(VIII)-verbindung und eines Kettenübertragungsmittels verwendet wird. Die Polymerisation mit diesen Katalysatorsystemen erscheint zwar erfolgversprechend, aber für eine Anwendung in großtechnischem Maßstab sind die Katalysatoraktivitäten zu gering.

[0007] Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand also darin, für die Polymerisation von Cycloolefinen geeignete Katalysatoren mit verbesserter Aktivität bereitzustellen.

[0008] Es wurde nun gefunden, daß ausgewählte Palladiumverbindungen hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Cycloolefinen sind: Das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Katalysator zu erzeugtem Polymerisat wird so gering, daß sich eine Rückgewinnung des Katalysators nicht mehr lohnt und er im Polymerisat verbleiben kann.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X Sauerstoff, NR<sup>1</sup> oder Schwefel,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylamino, MSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl,

R<sup>1</sup> zusätzlich Wasserstoff und

R<sup>1</sup> vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-

Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,

- 5 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, Chlor, OR<sup>6</sup>, COOR<sup>6</sup>, COOM, CONR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>, CN, NHR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>, SO<sub>3</sub>M,
- 10 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,
- 15 y Null, 1 oder 2,
- M 1 Kation-Äquivalent, ausgewählt aus Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, Thallium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>z(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl)<sub>2</sub>phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>z(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl)<sub>2</sub>-ammonium,
- 20 L R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>E<sup>1</sup>(Y)<sub>n</sub>, Alkylether, Ester, Alkyl- und Arylnitrile, Pyridin, Piperidin, Sulfoxide, Sulfone, Sulfimide, Sulfodimide oder Schwefelylide,
- E<sup>1</sup> die unter E angegebenen Bedeutungen,
- 25 R<sup>8</sup>-R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, OR<sup>11</sup>, NR<sup>11</sup>, MSO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl,
- R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,
- 30 Y R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>C, R<sup>12</sup>N, Sauerstoff, Schwefel, =C=C=O, =C=C=S, =CPR<sup>12</sup>R<sup>23</sup>
- R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,
- 35 z Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und
- n Null oder - vorzugsweise - 1 bedeuten,

als Initiatoren für die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, vorzugsweise für die Polymerisation und Copolymerisation von Cycloolefinen.

[0010] Der Begriff Alkyl in den Definitionen von R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielfallt seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Hexyl, i-Octyl, n-Decyl und n-Dodecyl genannt.

[0011] Der Begriff Alkenyl in den Definitionen von R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit vorzugsweise 2 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispielfallt seien Vinyl, Allyl, Propenyl-(2), 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, Methallyl, Crotyl und Cinnamyl genannt.

[0012] Der Begriff Cycloalkyl in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 bis 7, insbesondere 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Beispielfallt seien unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl genannt.

[0013] Der Begriff Aryl in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für unsubstituiertes oder substituiertes Aryl mit vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Ärylteil. Bevorzugte Beispiele umfassen Phenyl und Naphthyl. Die Ärylgruppen können 1 bis 5 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyano, Nitro oder Amino tragen. Der Begriff Aryl schließt auch Hetaryl ein, wobei Hetaryl für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Hetaryl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff steht und an welches gegebenenfalls ein 5- bis 6-gliedriger, gesättigter oder ungesättigter Carbo- cyclus anelliert ist, wobei Hetaryl vorzugsweise für jeweils gegebenenfalls 1- bis 4-fach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Pyrindyl, Pyrazinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Triazolyl, Thienyl, Benzothienyl, Furyl, Benzofuryl, Thiazolyl, Benzothiazolyl, Isothiazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Thiadiazolyl, Isothiadiazolyl, Oxadiazolyl oder Isocadiazolyl steht, wobei als Hetarylsubstituenten genannt

seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und jeweils 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylthio.

[0014] Der Begriff Aralkyl in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für Verbindungen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl als Arylteil. Beispiele für solche Aralkylgruppen umfassen Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, α- und β-Naphthylmethyl. Diese Aralkylreste können 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), Nitro, Cyano, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -Alkoxy, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Difluormethoxy, gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmercapto, wie beispielsweise Methylmercapto, Trifluormethylmercapto, Difluorchlormethylmercapto tragen.

[0015] Der Begriff Alkylaryl in den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>13</sup> steht für die obengenannten Arylgruppen, die ihrerseits 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl (wie Trifluormethyl, Difluormethyl) tragen.

[0016] Der Begriff Alkoxy in den Resten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> steht für geradkettiges und verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek.- und tert.-Butoxy sowie Hexoxy.

[0017] Der Begriff Aryloxy in den Resten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> steht für Verbindungen mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenoxy und Naphthoxy. Die Aryloxygruppen können durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor), C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl (wie Di- und Trifluormethyl), Cyano, Nitro oder Amino tragen.

[0018] Der Begriff Alkylamino in den Resten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> steht für Monoalkylamino- und Dialkylaminoester mit vorzugsweise jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, wobei im Falle von Dialkylamino die beiden Reste gegebenenfalls gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Ring bilden, welcher gegebenenfalls ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom enthält, und welcher gegebenenfalls durch 1 oder 2 Methylgruppen substituiert ist, oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Der Begriff Alkylamino umfaßt also beispielsweise Methyl- und Dimethylamino, Ethyl- und Diethylamino, n-Propyl- und Di-n-propylamino, i-Propyl- und Di-i-propylamino, Methylbutylamino, Ethylbutylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, N-Methylpiperazino, 2,6-Dimethylmorpholino.

[0019] Der Begriff Arylamino in den Resten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> steht für



worin

R<sup>14</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, und

R<sup>15</sup> für Aryl oder Hetaryl mit vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere für

(i) Phenyl, das gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert ist durch Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl sowie durch gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Halogen und/oder Halogenmethyl substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei die Sauerstoffatome nicht benachbart sind, beispielsweise unsubstituiertes Phenyl selbst oder Phenyl selbst, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert ist durch Difluormethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl sowie durch einen zweifach verknüpften Rest der Formel



oder  $-O-CF_2-CF_2-O-$ ; oder

(ii) Hetaryl mit 2 bis 10 C-Atomen und 1 bis 4 Heteroatomen aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, wobei diese Hetarylfreste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carbamoyl und/oder Thiocarbamoyl, beispielsweise Pyroolidinyl, Piperidinyl, Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3- und 1,2,4-Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazolyl, Azepinyl, Pyrrolyl, Isopyrrolyl, Pyridyl, Piperazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- und 1,2,6-Oxazinyl, Oxepinyl, Thiepinyl, 1,2,4-Diazepinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Cinnolyl, Tetrazolyl, Indolyl, Indazolyl, Benzimidazolyl, Benzothienyl, Benzofuryl, Benzthiazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl, Isothiadiazolyl, Oxadiazolyl und Isoxadiazolyl und deren Substitutionsprodukte.

Bevorzugtes Arylamino ist Anilino.

[0020] Als Liganden L geeignete Alkylether umfassen vorzugsweise Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

[0021] Als Liganden L geeignete Ester umfassen vorzugsweise Ester von  $C_1-C_8$ -Carbonsäuren mit ein- oder zweiwertigen  $C_1-C_{18}$ -Alkoholen, wie beispielsweise Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureester von Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Ethylenglykol, Butandiol-1,4.

[0022] Als Liganden L geeignete Sulfoxide und Sulfone umfassen beispielsweise Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Diphenylsulfoxid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diphenylsulfon.

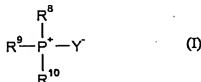
[0023] Als Liganden L geeignete Sulfimide und Sulfodiimide umfassen beispielsweise Diphenylsulfimid, Dimethylsulfimid, Diethyl-(N-trimethylsilyl)-sulfimid, Dimethylsulfodiimid.

Als Liganden L geeignete Schwefelylide umfassen beispielsweise

[0024]  $Me_2SCH_2$ ,  $Me_2S(O)CH_2$ ,  $Me_2SCHSiMe_3$ ,  $Me_2S(O)CHSiMe_3$ ,  $Ph_2S(O)CH_2$ ,  $Ph_2S(O)CHSiMe_3$ ,  $Me_2SCHCMeO$ ,  $Me_2SCHCPhO$ ,  $Me_2S(O)CHCPhO$ .

[0025] Als Liganden L geeignete Alkyl- und Arylnitrile umfassen beispielsweise Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril.

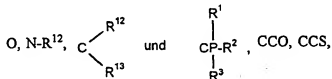
[0026] Bevorzugte Liganden L sind solche der Formel  $R^8R^9R^{10}E^1Y$ . Beispiele solcher bevorzugten Liganden L umfassen Verbindungen der Formel



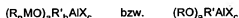
worin bedeuten

$R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander übliche Substituenten für phosphororganische Verbindungen, speziell für P-Ylide, insbesondere geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_{20}$ -Alkylreste,  $C_6-C_{12}$ -Arylreste,  $C_2-C_{30}$ -Alkenylreste,  $C_3-C_8$ -Cycloalkylreste,  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_1-C_{20}$ -alkylreste,

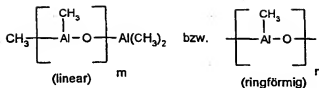
$Y =$



- [0027] Vorzugsweise stehen  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Phenyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere Isopropyl, Y für  $CHR^{12}$  und  $R^{12}$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl.
- [0028] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht Y für  $CH_2$ , CH-Phenyl, CH-Vinyl, CH-Propenyl und CH-Styryl.
- 5 [0029] Diese Liganden sind über das freie Elektronenpaar von Y mit dem Palladiumatom verbunden.
- [0030] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel (I), worin  $n = 1$ .
- [0031] Die Palladiumverbindungen (I) können aus Palladium-Ausgangsverbindungen hergestellt werden, die einen leicht substituierbaren Liganden besitzen. Beispiele solcher Liganden sind Cyclooctadien, Dimethylthioether, Dimethoxyethan und Tetramethylethyldiamin. Geeignete Palladium-Ausgangskomponenten sind also beispielsweise Verbindungen der Formel  $LgPdCIR^1$  oder deren Dimere, worin Lg den leicht substituierbaren Liganden bedeutet, wie beispielsweise Cyclooctadien-palladiummethylchlorid oder Bis(dimethylthioether-palladiummethylchlorid). Diese Palladium-Ausgangsverbindungen können in beliebiger Reihenfolge mit etwa äquimolaren Mengen eines Alkalimetallsalzes des (Thio)enols  $R^2R^3E-C(R^4)=C(R^5)-XH$ , z.B. des Natriumsalzes eines Phosphanoenols, und etwa äquimolaren Mengen des Liganden L umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Methylchlorid oder Toluol. Das bei der Reaktion entstehende Alkalimetallhalogenid kann abfiltriert und das gewünschte Produkt (I) durch Zugabe von Ether oder Hexan ausgefällt oder durch teilweises Abziehen des Lösungsmittels und Kühlen der verbleibenden Lösung auskristallisiert werden.
- 15 [0032] Die Palladiumverbindungen (I) können als alleinige Polymerisationskatalysatoren eingesetzt werden. Häufig zeigt sich aber, daß die Mitverwendung von Kokatalysatoren ein weiter verbessertes Resultat ergibt.
- 20 [0033] Als Kokatalysatoren kommen prinzipiell Verbindungen mit saurem Charakter (sowohl Lewis- als auch Brönstedt-Säuren) in Frage. Solche sauren Verbindungen umfassen z.B. Aluminiumhalogenorganyle wie  $AlCl_3$ ,  $R_2AlCl$ ,  $R_3Al_2Cl_3$  (jeweils  $R = C_1$ - $C_{20}$ ), vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl). Bevorzugte Kokatalysatoren sind auch die in der US-PS 5 155 188 beschriebenen Verbindungen der Formeln



- 25 worin
- 30 M Silicium, Zinn, Germanium, Blei oder Aluminium,
- R, R' unabhängig voneinander Alkyl, Alkylen, Alkynyl, Aryl, Aralkyl, Aralkylen oder Aralkynyl mit je bis zu 18 C-Atomen, vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl oder Phenyl und - falls  $M = Al$  - entweder R oder R' Halogen,
- 35 X Chlor, Fluor, Brom oder Iod, vorzugsweise Chlor,
- a 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 0,75,
- 40 b 0,25 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,
- c Null bis 2, vorzugsweise 0,72 bis 1,25,
- a+b+c = 3,
- 45 n 2 (falls  $M = Al$ ) oder 3,
- bedeuten.
- [0034] Durch Ersatz der Gruppen (RO) durch  $R_3SiO$  lassen sich effektive Siloxygruppenhaltige Kokatalysatoren herstellen.
- 50 [0035] Weitere bevorzugte Kokatalysatoren sind Aluminooxane, d.h. 1:1-Umsetzungsprodukte von Aluminiumorganen mit Wasser, wobei auch andere Al/Wasser-Verhältnisse möglich sind, z.B. teilhydrolysiertes Trimethylaluminium, d.h. sogenanntes Methylaluminoxan (MAO), der Formel



mit  $m = 2$  bis 100 und  $n = 3$  bis 30.

[0036] Die Aktivierung gelingt allgemein durch Einführung (zumeist voluminöser) schwach- oder nicht-kordinierenden Anionen in das Ligandenfeld des Zentralmetalls, so daß nach heuristischer Betrachtung eine Koordinationsstelle für die Wechselwirkung mit dem zu polymerisierenden Monomer leicht freigemacht wird oder verfügbar ist.

[0037] Die Erzeugung solcher Anionen in der Umgebung des Zentralmetalls gelingt etwa durch Umsetzung mit Brönstedt-Säuren HX, wobei X z.B. Trifluormethylsulfonat sein kann. Andere kokatalytisch geeignete Anionen sind etwa  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$  und Perchlorat.

[0038] Zur Einführung solcher Anionen können auch Salze des jeweiligen Anions verwendet werden, z.B. Alkali-, Erdalkali-, Thallium-, Silber-, Phosphonium- und Ammoniumsalze.

[0039] Weitere bevorzugte Kokatalysatoren umfassen Borverbindungen vom Typ  $\text{BR}_3$  wie Tris-(pentafluorphenyl)-boran oder vom Typ  $\text{HBR}_4$  bzw.  $\text{MBR}_4$ , wobei  $\text{BR}_4$  Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat oder Tetrakis-[3,5-di-(trifluormethyl)-phenyl]-borat bedeutet.

[0040] Weiterhin bevorzugt sind die Salze solcher Borate  $\text{Kat}^+\text{BR}_4^-$ , deren Kationen  $\text{Kat}^+$  etwa aus Na, K, Li, Mg, Ca, Ag, Ti, Triphenylmethyl,  $\text{N}^+(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})_4$  und insbesondere N,N-Dialkyl-anilinium-Ionen ausgewählt sind.

[0041] Katalysator und Kokatalysator können getrennt oder gemeinsam zugesetzt werden. Während der Reaktion können Katalysator und Kokatalysator in Form eines Komplexes vorliegen. Es ist möglich, diesen Komplex in situ zu bilden oder in einer getrennten Reaktion zu bilden und in dieser vorgebildeten Form (in Lösung) oder isoliert (als Feststoff) der Reaktion zuzugeben.

[0042] Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren zu polymerisierende Cycloolefine umfassen alle Cycloolefine, wie z.B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclopentadien, aber auch polycyclische Cycloolefine, wie Dicyclopentadien oder solche, wie sie beispielsweise in EP-A-608 903 beschrieben sind, also

Bicyclo-2-heptene,

Tricyclo-decene,

Tricyclo-3-undecene,

Tetracyclo-3-dodecene,

Pentacyclo-4-pentadecene,

Pentacyclopentadecadiene,

Pentahydro-3-pentadecene,

Pentacyclo-4-hexadecene,

Pentacyclo-3-hexadecene,

Hexacyclo-4-heptadecene,

Heptacyclo-5-eicocene,

Heptacyclo-4-eicocene,

Heptacyclo-5-heneicocene,

Octacyclo-5-doccene,

Nonacyclo-6-pentacosene,

Nonacyclo-6-hexacosene,

Cyclopentadien/Acenaphthylen-Addukte,

1,4-Methano-1.4.4a.9a-tetrahydrofluorene und

1,4-Methano-1.4.4a.5.10.10a-hexahydroanthracene,

wie z.B.

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en,

6-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

5,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

6-Ethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

6-n-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

6-Isobutylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,

- 7-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 Ethylen-norbomen,  
 Vinyl-norbomen,  
 Tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-decen,  
 5 2-Methyltricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-decen,  
 5-Methyltricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-decen,  
 Tricyclo[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-undecen,  
 10-Methyltricyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-undecen,  
 Tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 10 8-Methyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Propyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Butyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Isobutyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 15 8-Hexyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Cyclohexyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Stearyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 5,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 2,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 20 8,9-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Methyl-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 11,12-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 2,7,9-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 9-Ethyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 25 9-Isobutyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 9,11,12-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 9-Ethyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 9-Isobutyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 5,8,9,10-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 30 8-Ethylidene-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Ethyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Ethyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Ethyliden-8-butyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 35 8-n-Propylidene-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-n-Propyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-n-Propyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-n-Propyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-n-Propyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 40 8-Isopropylidene-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Isopropyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Isopropyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Isopropyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Isopropyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 45 8-Chlorotetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Bromotetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Fluorotetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8,9-Dichlorotetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 Pentacyclo[6.5.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadecen,  
 50 1,3-Dimethylpentacyclo[6.5.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadecen,  
 1,6-Dimethyl[6.5.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadecen,  
 14,15-Dimethyl[6.5.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-pentadecen,  
 Pentacyclo[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-pentadecen,  
 Methyl-substituierte Pentacyclo[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-pentadecen,  
 55 Pentacyclo[6.5.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4,10-pentadecien,  
 Pentacyclo[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-hexadecen,  
 11-Methylpentacyclo[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-hexadecen,  
 11-Ethyl[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-hexadecen,



- 10,11-Dimethyl[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-hexadecen,  
 Pentacyclo[6.6.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-hexadecen,  
 1,3-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-hexadecen,  
 15,16-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-hexadecen,  
 5 Hexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-heptadecen,  
 12-Methylhexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-heptadecen,  
 12-Ethylhexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-heptadecen,  
 12-Isobutylhexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-heptadecen,  
 1,6,10-Trimethylhexacyclo[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>8,14</sup>]-4-heptadecen,  
 10 Heptacyclo[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,19</sup>]-5-eicosen,  
 Heptacyclo[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,19</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-eicosen und seine dimethylsubstituierten Derivate,  
 Heptacyclo[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-heneicosen,  
 Heptacyclo[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-heneicosen und seine trimethylsubstituierten Derivate,  
 15-Methylheptacyclo[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-heneicosen,  
 15 5-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en, wie z.B.  
 5-Ethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-Propyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-Phenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 20 5-Methyl-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-B enzylo-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-Tolyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 2-(Ethylphenyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-(Isopropylphenyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 25 5-Biphenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-(β-Naphthyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-(α-Naphthyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5-(Anthracenyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 5,6-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en,  
 30 1,4-Methano-1.4.4a.9a-tetrahydrofluoren,  
 1,4-Methano-1.4.4a.5.10.10a-hexahydroanthracen,  
 8-Phenyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Methyl-8-phenyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-Benzyl-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 35 8-Tolyl-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-(Ethylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-(Isopropylphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8,9-Diphenyl-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-(Biphenyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 40 8-(β-Naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen,  
 8-(α-Naphthyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen und  
 8-(Anthracenyl)-tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen.  
 [0043] Bevorzugte Cycloolefine sind auch solche, die durch Halogen, -CN, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-  
 Alkylen-COOC, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl und C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen-O(O)C-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, vorzugsweise ein- bis dreimal pro Molekül substituiert sind.  
 45 [0044] Die Cycloolefine können auch in Gegenwart von acyclischen Mono- oder Diolefinen, Alkinen und Kohlenmonoxid polymerisiert werden. Geeignete acyclische Olefine umfassen C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-α-Olefine und C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Diolefine, wie z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-penten, 4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen und Mischungen dieser α-Olefine sowie 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Pentadien, 1,4- und 1,5-Hexadien, 1,8-Heptadien, 1,6- und 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,11-Dodecadien, 1,19-Eicodien und Mischungen dieser Diolefine. Auch Mischungen von α-Olefinen und Diolefinen sind geeignet.  
 50 [0045] Solche Olefine und Diolefine können weiter substituiert sein, beispielsweise mit Phenyl, substituiertem Phenyl, Halogen, der veresterten Carboxylgruppe, der Säureanhydridgruppe; Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Chloropren, Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Fluorstyrol, Inden, 4-Vinyl-biphenyl, Vinylfluoren, Vinylanthracen, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Vinylsilan, Trimethylallylsilan, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Isobutyl, Vinylcarbazol, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Vinyl ether und Vinyl ester. Weiterhin sind erfindungsgemäß ringöffnende Po-

lyadditionen, etwa von Lactonen, wie  $\epsilon$ -Caprolacton oder  $\delta$ -Valerolacton, oder von Lactamen, wie  $\epsilon$ -Caprolactam, möglich. Bevorzugte Monomere sind: Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Octen, 1,5-Hexadien, 1,6-Octadien, Methylmethacrylat,  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\delta$ -Valerolacton und Acetylen.

[0046] Für die Herstellung von Polymerisaten mit guter Verarbeitbarkeit empfiehlt es sich, mit den Cycloolefinen solche Comonomere zu copolymerisieren, die langkettige Substituenten tragen, wodurch die Glasübergangstemperatur nach Bedarf abgesenkt werden kann. Langkettige Alkylsubstituenten, insbesondere solche mit 8 bis 20 C-Atomen, sind bevorzugt.

[0047] Die Katalysatoren und gegebenenfalls Kokatalysatoren können sowohl als solche in homogener Form als auch einzeln oder gemeinsam in heterogener Form auf Trägern eingesetzt werden. Das Trägermaterial kann hierbei anorganischer oder organischer Natur sein, wie Kieselgel,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , Cellulosederivate, Stärke und Polymere.

[0048] Die Polymerisation kann in Lösung, Slurry oder in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Dabei ist es möglich, kontinuierlich oder diskontinuierlich zu arbeiten. Der Katalysator kann vorgelegt und Monomer zudosiert werden. Es kann aber auch Monomer vorgelegt und der Katalysator zudosiert werden. Ebenso ist es möglich, Katalysator und Monomeres vorzulegen oder Katalysator und Monomer in zwei getrennten Strömen in die Reaktionszone zu bringen.

[0049] Die Polymerisation mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann in Masse oder in Lösung, vorzugsweise unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff erfolgen. Für die Polymerisation in Lösung geeignete organische Lösungsmittel umfassen Aromaten wie Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, halogenierte Aliphaten wie Methylchlorid, Tetrachlorethan und deren Mischungen.

[0050] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können bei einem Batch-Verfahren in Mengen von einem Molverhältnis von  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$ , bezogen auf zu polymerisierende Monomere, eingesetzt werden. Für den Fall, daß Kokatalysatoren mitverwendet werden sollen, beträgt das Molverhältnis Katalysator/Kokatalysator in der Regel 1 bis  $10^{-6}$ , vorzugsweise  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  für Al-haltige Kokatalysatoren und  $10^0$  bis  $10^{-1}$  für Bor-haltige Kokatalysatoren.

[0051] Die Polymerisationen können bei Temperaturen von 0 bis  $200^\circ C$ , vorzugsweise 20 bis  $160^\circ C$ , durchgeführt werden.

[0052] Die Polymeren können durch Nichtlösemittel, wie z.B. Methanol, Ethanol ausgefällt und dann getrocknet werden.

[0053] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren katalysieren auch die Arylierung und Alkylierung von Olefinen im Sinne der Heck-Reaktion.

## Beispiele

### A. Synthese der Palladiumkatalysatoren

#### 1. Bis(Ylid)Palladiumkomplexe

##### Darstellung von $[PdPh(Ph_2PCHCPhO)(Ph_3PCH_2)]$

[0054] Zu einer Lösung von 0,68 g (1,59 mmol) (TMEDA) $Pd(Ph)_2$  in THF gibt man eine Lösung von 0,52 g (1,59 mmol)  $Ph_2PCH=C(O)PhNa$  in THF und läßt 1 h rühren. Anschließend versetzt man mit einer Lösung aus 0,44 g (1,59 mmol)  $Ph_3P=CH_2$  in THF und läßt 3 h rühren. Alles Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum eingeeengt, mit Ether versetzt und bei  $0^\circ C$  kristallisiert. Die erhaltenen gelblichen Kristalle werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,63 g (52 %).

[0055]  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.60 (m, 6H, Ph); 7.42 (m, 3H, Ph); 7.29 (m, 8H, Ph); 7.23-7.45 (m, 13H, Ph); 6.69 (m, 2H, Ph); 6.55 (m, 3H, Ph); 4.67 (s, 1H, CH); 1.72 (dd, 2H,  $J_{PH} = 11.9$  Hz,  $J_{PH} = 7.6$  Hz,  $CH_2$ );  $^{31}P$ ( $^1H$ )-NMR (161.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 36.9, 23.0.

##### Darstellung von $[PdMe(Ph_2PCHCPhO)(Ph_3PCH_2)]$

[0056] Zu einer Suspension von 3,66 g (13.8 mmol) (COD) $Pd(Me)Cl$  in Toluol gibt man eine Suspension von 4,51 g (13.8 mmol)  $Ph_2PCH=C(O)PhNa$  in Toluol. Es bildet sich sofort eine gelbe Lösung, die 12 h gerührt wird. Es hat sich eine gelbliche Suspension gebildet. Diese wird mit einer Lösung von 3,82 g (13.8 mmol)  $Ph_3P=CH_2$  in Toluol versetzt und 2 bis 3 h gerührt. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Anteile im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit warmem Methylchlorid. Der erhaltene Extrakt wird im Vakuum eingeeengt, mit Ether versetzt und zur Kristallisation auf  $-20^\circ C$  gekühlt. Die erhaltenen schmutzig weißen Kristalle werden isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingeeengt, erneut in wenig Methylchlorid aufgenommen, mit Ether versetzt und bei  $-20^\circ C$  kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 7,27 g (76 %).

[0057]  $^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.91-7.20 (m, 30H, Ph); 4.79 (s, 1H, CH); 1.66 (dd, 2H,  $J_{PH} = 12.3$

H<sub>z</sub>, J<sub>PH</sub> = 7,6 Hz, CH<sub>2</sub>); -0,17 (d, 3H, J<sub>PH</sub> = 4,9 Hz, Me); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100,6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 182,6 (d, J<sub>PC</sub> = 22 Hz, CO); 140,8 (d, J<sub>PC</sub> = 15 Hz, Ph); 138,3 (s, Ph); 137,9 (s, Ph); 133,7 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, Ph); 132,5 (d, J<sub>PC</sub> = 12 Hz, Ph); 132,3 (d, J<sub>PC</sub> = 3 Hz, Ph); 128,9 (d, J<sub>PC</sub> = 2 Hz, Ph); 128,7 (d, J<sub>PC</sub> = 12 Hz, Ph); 128,1 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, Ph); 128,1 (s, Ph); 127,4 (s, Ph); 127,2 (s, Ph); 75,5 (d, J<sub>PC</sub> = 56 Hz, CH); 0,6 (dd, J<sub>PC</sub> = 29 Hz, J<sub>PC</sub> = 94 Hz, CH<sub>2</sub>); -11,2 (d, J<sub>PC</sub> = 6 Hz, Me); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 34,6, 23,9.

## 2. Ylid-Phosphan-Palladiumkomplexe

### Darstellung von [Pd(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>P)]

[0058] Zu einer Lösung von 0,53 g (1,25 mmol) (TMEDA)Pd(Ph)<sub>2</sub> in Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 0,40 g (1,24 mmol) [Ph<sub>2</sub>PCH=C(O)Ph]Na in Methylenchlorid. Man erhält nach ca. einer Stunde eine milchig gelbe Suspension, die über Kieselgur filtriert wird. Das Filtrat wird anschließend mit 0,33 g (1,24 mmol) Triphenylphosphan versetzt und eine weitere Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und mit Hexan versetzt. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird bei 0°C stehen gelassen. Der Niederschlag wird anschließend isoliert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,78 g (87 %).

[0059] <sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 7,56 (m, 2H, Ph); 7,43-7,13 (m, 28H, Ph); 6,64 (d, 2H, J<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, Ph); 6,54 (m, 1H, Ph); 6,43 (t, 2H, J<sub>HH</sub> = 7,5 Hz, Ph); 4,87 (br s, 1H, CH); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 23,4 (AB-System), 20,1 (AB-System).

### Darstellung von [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>P)]

[0060] Zu einer Suspension von 3,52 g (10,8 mmol) [(PPh<sub>3</sub>)Pd(Me)Cl]<sub>2</sub> in Toluol gibt man langsam eine Lösung von 3,89 g (10,8 mmol) [Ph<sub>2</sub>PCH=C(O)Ph]Na in Toluol. Es bildet sich eine gelbe Suspension, die 4 h gerührt wird. Man filtriert über Kieselgur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird erneut in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan und Ether gewaschen. Ausbeute: 3,98 g (54 %).

[0061] <sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 7,68-7,60 (m, 12H, Ph); 7,41-7,27 (m, 15H, Ph); 7,20-7,16 (m, 3H, Ph); 4,83 (dd, 1H, J<sub>HP</sub> = 4,6, J<sub>HP</sub> = 0,8 Hz, CH); 0,16 (dd, 3H, J<sub>HP</sub> = 4,4 Hz, Me); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 28,5 (AB-System); 24,2 (AB-System).

### Darstellung von [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Et<sub>3</sub>P)]

[0062] Analog wie [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>P)] wird [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Et<sub>3</sub>P)] aus 1,48 g (5,38 mmol) [(PEt<sub>3</sub>)Pd(Me)Cl]<sub>2</sub> und 1,76 g (5,38 mmol) [Ph<sub>2</sub>PCH=C(O)Ph]Na in 46 %iger (1,34 g) Ausbeute erhalten.

[0063] <sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 7,77-7,75 (m, 12H, Ph); 7,58-7,53 (m, 4H, Ph); 7,31-7,27 (m, 6H, Ph); 7,23-7,30 (m, 3H, Ph); 4,81 (d, 1H, J<sub>HP</sub> = 4,3 Hz, CH); 1,78 (dq, 6H, J<sub>HP</sub> = J<sub>HH</sub> = 7,6 Hz, J<sub>HP</sub> = 1,5 Hz, CH<sub>2</sub>); 1,14 (dd, 9H, J<sub>HP</sub> = 15,0 Hz, J<sub>HP</sub> = 1,1 Hz, CH<sub>3</sub>-Et); 0,24 (dd, 3H, J<sub>HP</sub> = 5,3 Hz, J<sub>HP</sub> = 5,2 Hz, CH<sub>3</sub>-Pd); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 28,0 (AB-System); 18,4 (AB-System).

## 3. Ylid-Imin-Palladiumkomplexe

### Darstellung von [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>PNH)]

[0064] Analog wie [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)] wird [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHC(O)Ph)(Ph<sub>3</sub>PNH)] aus 1,42 g (5,58 mmol) (COD)Pd(Me)Cl, 1,82 g (5,58 mmol) [Ph<sub>2</sub>PCH=C(O)Ph]Na und 2,58 g (5,58 mmol) Ph<sub>3</sub>P=NH in 73 %iger (2,83 g) Ausbeute erhalten.

[0065] <sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 7,90 (m, 6H, Ph); 7,51 (m, 7H, Ph); 7,37 (m, 6H, Ph); 7,27 (m, 8H, Ph); 7,09 (m, 1H, Ph); 7,03 (m, 2H, Ph); 4,56 (d, 1H, J<sub>HP</sub> = 2,0 Hz, CH); 1,19 (br s, 1H, NH); 0,00 (d, 3H, J<sub>PH</sub> = 2,1 Hz, Me); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) = 34,3 (d, J<sub>PP</sub> = 13 Hz); 32,4 (d).

## 4. Ylid-Pyridin-Palladiumkomplexe

### Darstellung von [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]

[0066] Analog wie [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>)] wird [PdMe(Ph<sub>2</sub>PCHCPhO)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)] aus 1,00 g (3,77 mmol) (COD)Pd(Me)Cl, 1,32 g (3,77 mmol) [Ph<sub>2</sub>PCH=C(O)Ph]Na und 0,30 ml (298 mg, 3,77 mmol) Pyridin in 48 %iger (920

mg) Ausbeute erhalten.

[0067]  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.88 (d, 2H,  $J_{\text{HH}}$  = 4.6 Hz, o-H-py); 7.80 (m, 3H, p-H-py und Ph), 7.63 (m, 4H, Ph); 7.42 (m, 2H, Ph); 7.33 (m, 6H, Ph); 7.23 (m, 3H, m-H-py und Ph); 4.73 (d, 1H,  $J_{\text{PH}}$  = 1.7 Hz, CH); 0.36 (s, 3H, Me);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 33.7:

## 5. Katalysator-Vorstufen

### Darstellung von $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$

[0068] Zu einer Lösung aus 12.0 g (40.8 mmol)  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  in Methanol gibt man 12.0 ml (97.8 mmol) 1,5-COD, rührt 12 h, filtriert den erhaltenen gelben Feststoff ab und wäscht mit Methanol. Das Produkt wird in einem Gemisch aus Methylchlorid/Methanol (1:1) suspendiert, mit 6.8 ml (48.9 mmol)  $\text{SnMe}_4$  versetzt und 3h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der dann verbleibende Rückstand wird aus Methylchlorid/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 7,71 g (71 %).

[0069] Lit.: P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, EP-A 380162 (1990); R.E. Rülke, I.M. Han, C.J. Elsevier, P.W.N. M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wang, C.H. Stam, Inorg. Chim. Acta (1990) 169, 5.

### Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]_2$

[0070] Zu einer Lösung von 2.96 g (11.2 mmol)  $(\text{COD})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$  in Toluol gibt man 2.93 g (11.2 mmol) Triphenylphosphan und lässt 3h rühren. Anschließend filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Toluol und Hexan und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 3.89 g (83%)

Lit.: F.T. Ladipo, G.K. Anderson, Organometallics (1994) 13, 303.

### Darstellung von $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{PCHCPhO}]$

[0071] Zu einer Suspension von 5.57 g (18.3 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CPhO}$  in Ether gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 18.3 ml (18.3 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in THF. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene gelbe Lösung für 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert.

Lit.: analog M.D. Fryzuk, X. Gao, S.J. Rettig, Can. J. Chem. (1995) 73, 1175-80.

### Darstellung von $(\text{TMEDA})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$

[0072] Zu einer Lösung von 9.72 g (16.9 mmol) " $\text{PD}(\text{DBA})_2$ " in THF gibt man 2.95 g (25.4 mmol) TMEDA und anschließend 3.45 g (16.9 mmol) Iodobenzol. Die Lösung wird 1 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der erhaltene orange Feststoff wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.30 g (46 %)

Lit.: W. de Graf, J. van Wegen, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1989) 108, 275.

### Verwendete Abkürzungen:

#### [0073]

DBA = Dibenzylidenacetone  
TMEDA = Tetramethylethylenediamin  
COD = Cyclooctadien  
THF = Tetrahydrofuran  
Me = Methyl  
Ph = Phenyl

## B. Polymerisationskatalytische Eigenschaften

### 1. Norbornen-Polymerisation

[0074] Wir haben die katalytische Wirksamkeit unserer Palladiumkatalysatoren für die Polymerisation von Norbornen bei Raumtemperatur und bei  $80^\circ\text{C}$  untersucht. Das Monomer/Katalysator-Molverhältnis war hierbei 1000 bis 100 000

zu 1. Eine vergleichbare Ermittlung der Reaktionsumsätze erfolgte nach einstündiger Reaktion durch Ausfällen in Ethanol, Isolieren des Polymerisats, Waschen mit Ethanol, Trocknen und Auswiegen (Tabellen 1 bis 5).

[0075] Die Komplexe werden durch Wechselwirkung mit ausgesuchten Cokatalysatoren deutlich aktiver. Während Tris(pentafluorphenyl)boran nur einen mäßig aktivierenden Effekt zeigt, wird bei 80°C mittels  $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCHPhO})$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) in Kombination mit Säure  $\text{HB}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_4$  in einer Stunde bei M/K = 1000 51 % des vorgelegten Norbornens polymerisiert. Eine beträchtliche Aktivitätssteigerung auf 2,7 t Polymer pro Mol Pd und Stunde erreicht man mit MAO als Cokatalysator.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

Bsp.	Katalysator (mmol)	Co-Kat. (mmol)	Monomer (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Tempera- tur (°C)	Polym. Zeit (h)	Ausbeute (g%)	Aktivität ( $\text{g/mol}\cdot\text{h}$ )	TMA TGA
1	$\text{Pd}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	6,7/71.3	3.4	TMA 254°C TGA = 453°C
2	$\text{PdMe}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	7,0/74.5	3.5	TMA 273°C TGA = 450°C
3	$\text{Pd}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_2\text{P})$ 0.001	MAO 1	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2,7/28.7	2.7	TMA 267°C TGA = 450°C
4	$\text{PdMe}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_2\text{P})$ 0.001	MAO 1	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2,5/26.6	2.5	TMA 262°C TGA = 455°C
5	$\text{PdMe}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_2\text{PNEt})$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	3,3/35.1	1.7	TMA 268°C TGA = 448°C
6	$\text{PdMe}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})$ 0.002	MAO 2	Norbornen 100	Chlorbenzol 100	80	1	2,1/22.3	1.1	TMA 268°C TGA = 453°C

TGA = Thermo-Gravimetrische

TMA = Thermo-Mechanische

Analyse:

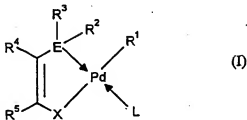
Analyse:

Zersetzungstemperatur

Erweichungstemperatur

## Patentansprüche

## 1. Verwendung von Verbindungen der Formel



5  
10  
15 worin

E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X Sauerstoff, NR<sup>1</sup> oder Schwefel,

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylamino, M-SO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl und

25 R<sup>1</sup> zusätzlich Wasserstoff,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, Chlor, OR<sup>6</sup>, COOR<sup>6</sup>, COOM, CONR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>7</sup>, CN, NHR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>, SO<sub>3</sub>M,

30 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,

y Null, 1 oder 2,

35 M Alkalimetall, ½Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, Thallium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>-ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>-phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>-z(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl)<sub>2</sub>-phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl)<sub>4</sub>-z(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl)<sub>2</sub>-ammonium,

40 L R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>E<sup>1</sup>(Y)<sub>n</sub>, Alkylether, Ester, Alkyl- und Arylnitrile, Pyridin, Piperidin, Sulfoxide, Sulfone, Sulfimide, Sulfodimide oder Schwefelyleide,

E<sup>1</sup> die unter E angegebenen Bedeutungen,

45 R<sup>8</sup>-R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, OR<sup>11</sup>,

R<sup>11</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,

50 Y R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>C, R<sup>12</sup>N, Sauerstoff, Schwefel, =C=C=O, =C=C=S, =CPR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>,

R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,

55 z Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

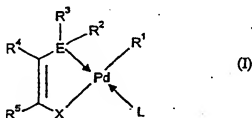
n Null oder 1 bedeuten,

als Initiatoren für die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1 für die Polymerisation und Copolymerisation von Cycloolefinen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 für die Copolymerisation von Cycloolefinen und acyclischen Olefinen.
4. Verwendung nach Anspruch 1 in Gegenwart eines sauren Kokatalysators.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bei einer Temperatur von 0 bis 200°C.
6. Verbindungen gemäß Formel (I) nach Anspruch 1, worin  $n = 1$ .

# Claims

1. Use of compounds of formula



wherein

E represents nitrogen, phosphorus, arsenic or antimony,

X represents oxygen, NR<sup>1</sup> or sulfur,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> each independently of the others represents C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkylamino, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl-amino, M-SO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, and

R<sup>1</sup> additionally represents hydrogen,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> each independently of the other represents hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, chlorine, OR<sup>6</sup>, COOR<sup>6</sup>, COOM, CONR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>7</sup>, CN, NHR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>, SO<sub>3</sub>M,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> each independently of the other represents hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl,

y represents zero, 1 or 2,

M represents alkali metal, ½alkaline earth metal, ammonium, phosphonium, thallium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)<sub>2</sub>-ammonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)<sub>4</sub>-phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl)<sub>2</sub>-phosphonium, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl)<sub>2</sub>-ammonium,

L represents R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>E<sup>1</sup>(Y)<sub>n</sub>, alkyl ethers, esters, alkyl- and aryl-nitriles, pyridine, piperidine, sulfoxides, sulfones, sulfimides, sulfodiimides or sulfurylides,

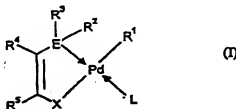
E<sup>1</sup> has the meanings given under E,



- $R^8, R^{10}$  each independently of the others represents hydrogen,  $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_2-C_{30}$ -alkenyl,  $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -aryl,  $C_6-C_{12}$ -Ar- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl, OR<sup>11</sup>,
- $R^{11}$  represents hydrogen,  $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_2-C_{30}$ -alkenyl,  $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -aryl,  $C_6-C_{12}$ -Ar- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl,
- Y represents  $R^{12}R^{13}C$ ,  $R^{12}N$ , oxygen, sulfur,  $=C=C=O$ ,  $=C=C=S$ ,  $=CPR^1R^2R^3$ ,
- $R^{12}, R^{13}$  each independently of the other represents hydrogen,  $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_2-C_{30}$ -alkenyl,  $C_3-C_8$ -cycloalkyl,  $C_6-C_{12}$ -aryl,  $C_6-C_{12}$ -Ar- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl,
- z represents zero or an integer from 1 to 4, and
- n represents zero or 1, as initiators for the polymerisation of ethylenically unsaturated compounds.
- Use according to claim 1 for the polymerisation and copolymerisation of cycloolefins.
  - Use according to claim 1 for the copolymerisation of cycloolefins and acyclic olefins.
  - Use according to claim 1 in the presence of an acid co-catalyst.
  - Use according to claim 1 at a temperature of from 0 to 200°C.
  - Compounds of formula (I) according to claim 1, wherein  $n = 1$ .

# Revendications

- Utilisation de composés répondant à la formule



dans laquelle

- E représente un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome d'arsenic ou un atome d'antimoine,
- X représente un atome d'oxygène, un groupe NR<sup>1</sup> ou un atome de soufre,
- $R^1, R^2, R^3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_8$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe alcoxy en  $C_1-C_{20}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )-oxy, un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )amino, un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )amino, un groupe  $MSO_3$ -aryle en  $C_6-C_{12}$ , et
- $R^1$  représente, en outre, un atome d'hydrogène,
- $R^4, R^5$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_8$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ , un atome de chlore, un groupe OR<sup>6</sup>, un groupe COOR<sup>6</sup>, un groupe COOM, un groupe CNOR<sup>2</sup>, un groupe COR<sup>6</sup>, un

groupe  $SR^6$ , un groupe  $SO_2R^6$ , un groupe  $OSO_2R^6$ , un groupe  $P(O)(OR^6)_2R^7_y$ , un groupe CN, un groupe  $NHR^6$ , un groupe  $NR^6_2$ , un groupe  $SO_3M$ ,

- 5  $R^6, R^7$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ ,
- $y$  représente 0, 1 ou 2,
- 10  $M$  représente un métal alcalin, un semi-métal alcalino-terreux, un atome d'ammonium, un atome de phosphonium, un atome de thallium, un groupe (alkyl en  $C_1-C_{20}$ )<sub>2</sub>-ammonium, un groupe (alkyl en  $C_1-C_{20}$ )<sub>4</sub>-phosphonium, un groupe (alkyl en  $C_1-C_{20}$ )<sub>4</sub>-z-(aryl en  $C_6-C_{12}$ )<sub>2</sub>-phosphonium, un groupe (alkyl en  $C_1-C_{20}$ )<sub>4</sub>-z-(aryl en  $C_6-C_{12}$ )<sub>2</sub>-ammonium,
- 15  $L$  représente un groupe  $R^8R^9R^{10}E^1(Y)_n$ , un groupe d'éther alkylque, un groupe ester, un groupe d'alkylnitrile et un groupe d'arylnitrile, un groupe pyridine, un groupe pipéridine, un groupe sulfoxyde, un groupe sulfone, un groupe sulfimide, un groupe sulfodimide ou un groupe d'ylure du soufre,
- $E^1$  représente les significations indiquées sous E,
- 20  $R^8, R^{10}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe  $OR^{11}$ ,
- 25  $R^{11}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ ,
- 30  $Y$  représente un groupe  $R^{12}R^{13}C$ , un groupe  $R^{12}N$ , un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe  $=C=C=O$ , un groupe  $=C=C=S$ , un groupe  $=CPR^{12}R^{13}$ ,
- $R^{12}, R^{13}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alcényle en  $C_2-C_{30}$ , un groupe cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , un groupe aryle en  $C_6-C_{12}$ , un groupe aryl(en  $C_6-C_{12}$ )alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe alkyl(en  $C_1-C_{20}$ )aryle en  $C_6-C_{12}$ ,
- 35  $z$  représente 0 ou un nombre entier de 1 à 4, et
- $n$  représente 0 ou 1,
- 40 à titre d'initiateurs pour la polymérisation de composés à insaturation éthylénique.
2. Utilisation selon la revendication 1, pour la polymérisation et la copolymérisation de cyclo-oléfines.
3. Utilisation selon la revendication 1, pour la copolymérisation de cyclo-oléfines et d'oléfines acycliques.
4. Utilisation selon la revendication 1, en présence d'un cocatalyseur acide.
5. Utilisation selon la revendication 1, à une température de 0 à 200 °C.
- 50 6. Composés répondant à la formule (I) selon la revendication 1, dans lesquels  $n = 1$ .